

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-263777

(43)Date of publication of application : 19.09.2003

(51)Int.Cl.

G11B 7/24

B41M 5/26

(21)Application number : 2002-063525

(71)Applicant : RICOH CO LTD

(22)Date of filing : 08.03.2002

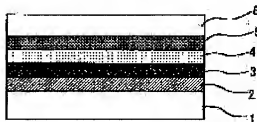
(72)Inventor : FUJII TOSHISHIGE
HARIGAI MASATO
KAGEYAMA YOSHIYUKI
UMEHARA MASAOKI

(54) OPTICAL RECORDING MEDIUM

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an optical recording medium having reproduction compatibility with ROM media, high reflectance, high modulation and high sensitivity.

SOLUTION: The optical recording medium has a first film (2) and a second film (3) which are successively formed on an information substrate (1) and an organic protective film of a UV curing resin layer (4), a covering substrate (6) or the like. The first film (2) is a thin film having a low melting point and constituted of fine particles and an element of the second film (3) exists between the fine particles. The second film (3) is a thin film consisting principally of a semimetal element.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

22.11.2004

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's

decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(51) Int. Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード* (参考)
G 1 1 B 7/24	5 2 2 5 1 1 5 2 2	G 1 1 B 7/24	5 2 2 D 2 H 1 1 1 5 1 1 5 D 0 2 9 5 2 2 A
B 4 1 M 5/26		B 4 1 M 5/26	X

審査請求 未請求 請求項の数12 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願2002-63525(P2002-63525)

(22) 出願日 平成14年3月8日 (2002.3.8)

(71) 出願人 00006747

株式会社リコー

東京都大田区中馬込1丁目3番6号

(72) 発明者 藤井 俊茂

東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式
会社リコー内

(72) 発明者 針谷 眞人

東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式
会社リコー内

(74) 代理人 100108121

弁理士 奥山 雄蔵

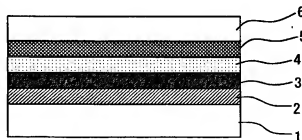
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 光記録媒体

(57) 【要約】

【課題】 ROMメディアとの再生互換性のある、高反
射率、高モジュレーション、高感度を有する光記録媒体
を提供する。

【解決手段】 情報基板(1)上に第一膜(2)と第二
膜(3)とを順次形成しており、さらに紫外線硬化樹脂
層(4)またはカバー基板(6)等の有機保護膜を有す
る光記録媒体とする。第一膜(2)低融点薄膜で、微小
粒で構成され、微小粒間に第二膜(3)の元素が存在す
る。第二膜(3)は主に半金属元素からなる薄膜であ
る。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】 エネルギービームの照射により記録・再生を行う光記録媒体において、透明な情報基板上に第一膜と第二膜とが順次形成されており、第一膜の形態が微小粒状であり、第一膜の微小粒間に第二膜の元素が存在していることを特徴とする光記録媒体。

【請求項 2】 前記光記録媒体において、第一膜を構成する微小粒の平均粒径が $10\text{ nm} \sim 500\text{ nm}$ であることを特徴とする請求項 1 に記載の光記録媒体。

【請求項 3】 前記光記録媒体において、第一膜は低融点薄膜であり、第二膜は主に半金属元素からなる薄膜であることを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載の光記録媒体。

【請求項 4】 前記光記録媒体において、第一膜の融点が 500°C 以下であることを特徴とする請求項 1 乃至 3 のいずれかに記載の光記録媒体。

【請求項 5】 前記光記録媒体において、第一膜の膜厚と第二膜の膜厚との比が $0.1 \sim 1.0$ の範囲であることを特徴とする請求項 1 乃至 4 のいずれかに記載の光記録媒体。

【請求項 6】 前記光記録媒体において、第一膜の膜厚が $3 \sim 20\text{ nm}$ の範囲であることを特徴とする請求項 1 乃至 5 のいずれかに記載の光記録媒体。

【請求項 7】 前記光記録媒体において、第二膜の膜厚が $10 \sim 50\text{ nm}$ の範囲であることを特徴とする請求項 1 乃至 6 のいずれかに記載の光記録媒体。

【請求項 8】 前記光記録媒体において、第一膜が、 Sn 、 In 、 Bi から選ばれた少なくとも 1 種類の元素からなることを特徴とする請求項 1 乃至 7 のいずれかに記載の光記録媒体。

【請求項 9】 前記光記録媒体において、第一膜が、 Cu 、 Ag 、 Au 、 Al 、 Zn から選ばれた少なくとも 1 種類の元素を含む合金であることを特徴とする請求項 1 乃至 7 のいずれかに記載の光記録媒体。

【請求項 10】 前記光記録媒体において、第二膜が、 Si 、 Ge 、 Se 、 Te 、 Sb から選ばれた少なくとも 1 種類の元素からなることを特徴とする請求項 1 乃至 9 のいずれかに記載の光記録媒体。

【請求項 11】 前記光記録媒体において、第二膜中の半金属元素の割合が 50% 以上であることを特徴とする請求項 1 乃至 10 のいずれかに記載の光記録媒体。

【請求項 12】 前記光記録媒体において、第二膜上に有機保護膜を積層することを特徴とする請求項 1 乃至 11 のいずれかに記載の光記録媒体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、エネルギービームの照射により記録層に光学的な変化を生じさせて情報の記録・再生が可能な光記録媒体に関する。

【0002】

【従来の技術】 レーザービームの照射による記録可能な光記録媒体として、 CD-R 、 DVD-R 等の追記型光記録媒体がある。これらの光記録媒体は、 CD-ROM あるいは DVD-ROM と再生互換性があり、小規模の配布メディアや保存用の媒体として使用されている。しかし、 CD-R 、 DVD-R は有機色素を塗布する為、 ROM の工程と比較して格段に製造コストが高くなるという問題があった。そこで、 CD-ライトワンス (以下 WO)、 DVD-WO メディアが開発されてきた。

【0003】 WO メディアには情報の記録方式として、穴あけ方式と合金化方式と相変化方式がある。コストの面から考えれば穴あけ方式が有望であるが、穴あけ方式では再生信号の C/N が低くなるという問題があった。これは穴を開けたビット部分において溶融した膜がビット内に水玉のように残ったり、周辺部に盛り上がりやすくなるが原因であった。また、穴あけ方式であれば層構成は一層となるが、通常使用されてきた記録膜を一層で用いると ROM メディアの高い反射率に対応できず規格外製品となってしまう。 ROM メディア対応の高い反射率を記録膜 1 層で実現しようとすると、 Al 、 Ag 、 Cu 等を用いることが考えられるが、これらでは反射率が高すぎ、とても通常のレーザ光照射では穴が開かなかった。

【0004】 穴あけ方式のための記録材料としては、特開昭 60-179953 号公報、特開昭 60-179952 号公報等で Te と Au もしくは Ag の化合物が開示されているが、これらの材料の沸点は 1000°C 以上であり、非常に悪度が低い光記録媒体であった。また、特開昭 57-157790 号公報では、記録感度を高める目的で、 400°C 以下の温度で揮発性成分を遊離する層と、この上に耐腐食性金属を形成した光記録媒体を提案しているが、これらは反射率を高める事は目的とされておらず、 ROM 互換とはなり得ない。また、前記技術では耐腐食性金属を Au 、 Ag 等としているが、これらは熱伝導率が極めて高く、加熱したエネルギーが拡散により逃げるため、結果的に効果は低く、高線速記録には不適当であった。即ち、融点まで温度を上昇させれば良い相変化方式に比べ、穴あけ方式では記録のために沸点以上まで温度を上げる大きな熱量を必要としている。そのため、相変化方式に比べて大きなレーザパワーを必要とし、高線速記録となると半導体レーザのパワーが足りなくなってしまう。いた。

【0005】 合金化方式としては、 Ge 、 Si 、 Sn の元素の中から選択された層と、 Au 、 Ag 、 Al 、 Cu の元素から選択された層にレーザを照射してこの二層を合金化させて記録する方法が特開平 4-226784 号

公報に提案されているが、low to highの記録となり、ROMメディアとの互換性はなかった。

【0006】相変化方式としては、InとTeとの合金で相変化タイプの記録層を成膜する技術が開平1-162247号公報にて提案されており、In:Te=2:1~1:1もしくは2:3~2:5の光記録媒体を提供することを目的としているが、この発明では成膜時の状態が非晶質であり反射率が低い為、初期化処理が必要である。そのため工程が増えコストの増大を招いていた。

【0007】また、特許第2948899号では、第一の層（層変化合金薄膜）としてAg-Zn、第二の層（低融点薄膜）としてTe、Se、Sから選ばれ一種類を主成分とした拡散による記録方式を提案しているが、これは反射率を高めるために第1の層を30~70nm、第二の層を50~150nmと厚くしており、生産時のタクトおよびコストに不利となっていた。また、前記技術では膜厚を厚くすることにより反射率を大きく上げているが、反射率が高く吸収率が小さすぎるため熱吸収が記録膜上でほとんど起こらず、記録感度が非常に悪かった。このためDVDなどの速い線速を求められるメディアでは使用できなかった。また、特開平2-92585号公報では、表面に凹凸を有する記録層にレーザーを照射し表面を平滑化することにより反射率を上げ情報を記録する技術を提案しているが、これはlow to highの記録となってしまう、ROM互換とはならず独自規格とならざるを得なかった。これらの問題がWOMメディアの普及に大きな障害となっていた。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】上記問題点に鑑み、本発明はこうした実情の下に、ROMメディアとの再生互換性があり、高い反射率とモジュレーション（記録時の反射率の変化）、感度を有する記録膜を開発し、再生信号のC/Nが良好で耐候性に優れた高密度対応の光記録媒体を安価に提供することを課題とする。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明者らは鋭意検討の結果、上記課題を解決するための手段を見いだした。即ち請求項1に記載の本発明は、エネルギービームの照射により記録・再生を行う光記録媒体において、透明な情報基板上に第一膜と第二膜とが順次形成されており、第一膜の形態が微小粒状であり、第一膜の微小粒間に第二膜の元素が存在していることを特徴とする光記録媒体とする。請求項2に記載の本発明は、前記光記録媒体において、第一膜を構成する微小粒の平均粒径が10nm~500nmであることを特徴とする請求項1に記載の光記録媒体とする。請求項3に記載の本発明は、前記光記録媒体において、第一膜は低融点薄膜であり、第二膜は主に半金属元素からなる薄膜であることを特徴とする請求項1又は2に記載の光記録媒体とする。請求項4に記

載の本発明は、前記光記録媒体において、第一膜の融点が500℃以下であることを特徴とする請求項1乃至3のいずれかに記載の光記録媒体とする。請求項5に記載の本発明は、前記光記録媒体において、第一膜の膜厚と第二膜の膜厚との比が0.1~1.0の範囲であることを特徴とする請求項1乃至4のいずれかに記載の光記録媒体とする。請求項6に記載の本発明は、前記光記録媒体において、第一膜の膜厚が3~20nmの範囲であることを特徴とする請求項1乃至5のいずれかに記載の光記録媒体とする。請求項7に記載の本発明は、前記光記録媒体において、第二膜の膜厚が10~50nmの範囲であることを特徴とする請求項1乃至6のいずれかに記載の光記録媒体とする。

10

【0010】請求項8に記載の本発明は、前記光記録媒体において、第一膜が、Sn、In、Biから選ばれた少なくとも1種類の元素からなることを特徴とする請求項1乃至7のいずれかに記載の光記録媒体とする。請求項9に記載の本発明は、前記光記録媒体において、第一膜が、Cu、Ag、Au、Al、Znから選ばれた少なくとも1種類の元素を含む合金であることを特徴とする請求項1乃至7のいずれかに記載の光記録媒体とする。請求項10に記載の本発明は、前記光記録媒体において、第二膜が、Si、Ge、Se、Te、Sbから選ばれた少なくとも1種類の元素からなることを特徴とする請求項1乃至9のいずれかに記載の光記録媒体とする。請求項11に記載の本発明は、前記光記録媒体において、第二膜中の半金属元素の割合が50%以上であることを特徴とする請求項1乃至10のいずれかに記載の光記録媒体とする。請求項12に記載の本発明は、前記光記録媒体において、第二膜上に有機保護膜を覆覆することを特徴とする請求項1乃至11のいずれかに記載の光記録媒体とする。

20

30

【0011】

【発明の実施の形態】以下より、本発明の実施の形態について図に基づき説明する。本発明の光記録媒体は追記型の光記録媒体であり、特に例えばDVD-WO等、ROMメディアと再生互換性のある高密度対応の光記録媒体である。図1は本発明の光記録媒体の構成を示したものである。案内溝を有する透明な情報基板（1）の上に、記録層である第一膜（2）及び第二膜（3）、そしてその上に紫外線硬化樹脂層（4）が順次設けられ、これとカバー基板（6）とが接着層（5）により接着されている。第一膜（2）は低融点薄膜であり、第二膜（3）は主に半金属元素から成る薄膜である。情報基板（1）側から記録レーザー光を照射すると、第一膜（2）及び第二膜（3）が加熱される。この加熱によりお互いの膜が相互に拡散してこれらの元素の合金ないし化合物が生成するか、もしくは表面に変形が起こり、レーザー照射部の光反射率が著しく低下する。この反射率変化は不可逆であるので追記型の光記録媒体として使用

40

50

することができ。

【0012】情報基板(1)の材料は、ガラス、セラミックス、あるいは樹脂が用いられ、樹脂基板が成形性やコストの点で好ましい。代表例としてはポリカーボネート、メチルメタクリレート、アクリル、エポキシ、ポリスチレン、ポリプロピレン、シリコン、フッ素樹脂、ABS、ウレタンなどが挙げられるが、加工性、光学特性などの点からポリカーボネート樹脂が好ましい。また、情報基板(1)の形状は、ディスク状、カード状、あるいはシート状であっても良い。第一膜(2)及び第二膜(3)は、各種気相成長法、たとえば真空蒸着法、スパッタリング法、電子ビーム法などにより情報基板上に形成することができる。接着層(5)による貼り合せ方式については、ラジカルUV方式、カチオン方式、ヒートシール方式、両面接着シート方式のいずれにおいても特に限定されない。しかし、紫外線硬化樹脂層(4)を設けない構成ではラジカルUV方式のように酸素や水分を透過しない方式が望ましい。

【0013】本発明は、第一膜(2)の形態が微小粒状になっており、第一膜(2)の微小粒間に第二膜(3)の元素を存在させた構成である。これにより、記録感度が高く、C/Nが高い光記録媒体を得ることができる。図2は、本発明における第一膜(2)をIn(膜厚10nm)、第二膜(3)をGe(膜厚20nm)としたメディアにおいて、第一膜(2)側から撮影したSEM写真である。Inの微小粒間にGeが充填された形態になっていることがわかる。第一膜(2)の微小粒はレーザー照射により、それぞれの微小粒が粒間の第二膜(3)の元素と混合物をつくり反射率が下がるため、high to low記録が可能となる。特に微小粒の隙間に第二膜(3)の元素が充填されておりそれらが反応するため、記録感度が非常に高くなる。第一膜(2)微小粒の平均粒径は、10nm~500nmの範囲とする。微小粒粒径は成膜条件により変化させることができる。これにより、モジュレーションが大きく、また、形の良いビットの形成ができるようになるため良好なジッタ値を実現する。

【0014】また、本発明は、第一膜(2)が低融点薄膜であり、第二膜(3)が主に半金属元素からなる薄膜である。このような構成にすることで記録層は高い反射率と高感度、高モジュレーションを達成することができる。第一膜(2)の融点は、高感度であるためには500℃以下が好ましい。

【0015】第一膜(2)及び第二膜(3)の膜厚は、(第一膜(2)の膜厚)/(第二膜(3)の膜厚)で示す二層の比の値が0.1~1.0の範囲となるようにする。これにより、反射率が高く感度も高いという2つの特性を両立させることができる。また、第一膜(2)の膜厚を3~20nmと設定することにより、反射率が高く、感度の高い光記録媒体を得ることができる。さら

に、第二膜(3)の膜厚を10~50nmと設定することにより、二層の記録膜のみのメディアにもかかわらず、ROM互換が可能になるほどの反射率を達成することができる。従来技術では、膜厚を厚くすることによって反射率を上げたものがあるが、感度の悪いものになっている。しかし、本発明では、高反射率かつ高感度を実現し、二層構成でhigh to low記録が可能となったため、コストを大幅にダウンすることができる。

【0016】第一膜(2)の記録材料としては、主にSn、In、Biから選ばれた少なくとも1種類の元素を用いる。第二膜(3)の記録材料としては、主にSi、Ge、Se、Te、Sbから選ばれた少なくとも1種類の元素を用いる。これらの記録材料を用いることで、高モジュレーション、高感度な光記録媒体を得ることができる。または、第一膜(2)が、主にCu、Ag、Au、Al、Znから選ばれた少なくとも1種類の元素を含む合金であり、その融点が500℃以下であることにより、高反射率の光記録媒体を実現得ることができる。さらには、特に、第二膜(3)中に含有される半金属元素の割合を50%以上とすることにより、高感度、高モジュレーションとなる効果はますます高くなる。

【0017】また、本発明の構成では、主に半金属元素からなる第二膜(3)上に紫外線硬化樹脂層(4)やカバー基板(6)等の有機保護膜を積層することが重要である。このことにより記録層の安定性を高め、保存信頼性を格段に向上させることができる。また、二層構成の記録層では膜の強度が弱くレーザー照射によって穴があいてしまう場合があったが、有機保護膜を形成することによって記録層の物理的強度が向上し、穴があくことが無くなる。

【0018】以下、本発明の実施形態に基づいて実施例を説明する。

(実施例1)図1の構成のDVD-WOを作製した。情報基板(1)は、ピッチ0.74μm、深さ40nmの溝付き、厚さ0.6mm、直径φ120mmのポリカーボネート樹脂製である。前記情報基板(1)上に第一膜(2)10nmと、第二膜(3)20nmをそれぞれスパッタ法により積層し、その上に紫外線硬化樹脂層(4)をスピンコートして紫外線照射により形成した。貼り合せはラジカルUV方式でカバー基板(6)を貼り合せた。評価条件は記録線速3.5m/s(1倍速)、線密度=0.267μm/bit、記録周波数=26.2MHz、記録レーザー波長635nm、NA=0.6であり、低融点薄膜と主に半金属元素からなる薄膜をそれぞれの組成にした場合の反射率およびC/Nが5dB以上(解像度:1kHzにて測定)となるレーザーパワーを1倍速と2倍速とで比較した。結果を表1に示す。実施例ではどれも反射率、モジュレーション、感度ともに良好な結果を示した。

【表1】

	低融点薄膜 (熔点℃)	半金属薄膜	反射率 (%)	C/N55dB以上になる記録パワー(mW)		モジュレーション (%)
				1倍速(x3.5m/s)	2倍速(x7m/s)	
(実施例)						
1	In(155)	Ge	47	4	6	68
2	Sn(232)	Ge	45	5	8	65
3	In(155)	Si	46	4	7	61
4	Bi(271)	Se	46	7	10	58
5	Ag ₂₅ Sb ₇₅ (485)	Te	49	7	10	60
6	Au ₇₅ Sn ₂₅ (280)	Sb	50	8	11	62
7	Cu ₇₅ Te ₂₅ (340)	Ge	52	7	10	63
8	Al ₇₅ Mg ₂₅ (451)	Ge	51	7	10	64
9	Al ₇₅ Zn ₂₅ (382)	Ge	49	6	9	61
(比較例)						
1	Ag(960)	Ge	70	12	測定不可	35
2	Au(1063)	Si	73	11	測定不可	28
3	Al(660)	Se	72	13	15	29

【0019】(実施例2) 図1の構成で、第一膜(2)をIn、第二膜(3)をGeとしてDVD-WOを形成した。第一膜(2)の膜厚を3nm、10nm、20nmとし、Geの膜厚を振った場合の反射率変化と、1倍速において55dB以上の信号強度を示した記録パワーとを測定した。図3、図4はそれぞれ反射率、記録パワーを示すグラフである。図3、図4からわかるように、第一膜(2)の膜厚が薄いと反射率は低く、膜厚が厚過ぎると感度が悪くなった。なお、ここでの記録は3Tの矩形波記録を用いた。

【0020】(実施例3) 図1の構成で、第一膜(2)をIn、第二膜(3)をGeとしてDVD-WOを形成した。第一膜(2)の膜厚は10nm、第二膜(3)の膜厚は20nmとし、第一膜(2)の微小粒粒径と、ジッタ値及びモジュレーションについて測定した。図5に結果を示す。図5からわかるように、第一膜(2)の微小粒の直径が10nmから500nmの範囲においてジッタ値が良好でモジュレーション値が大きいことが分かった。

【0021】

【発明の効果】以上説明したように、本発明によれば、

high to lowの記録が可能であり、高い反射率とモジュレーション、感度を有し、再生信号のC/Nが良好で耐候性に優れた光記録媒体を安価に提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の構成の一例を示す概略図である。

【図2】本発明の光記録媒体において、第一膜側から撮影したSEM写真である。

【図3】第一膜及び第二膜の膜厚と反射率との関係を示すグラフである。

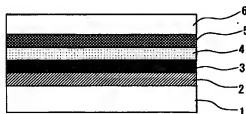
【図4】第一膜及び第二膜の膜厚と記録パワーとの関係を示すグラフである。

【図5】第一膜の微小粒粒径とジッタ値及びモジュレーションとの関係を示すグラフである。

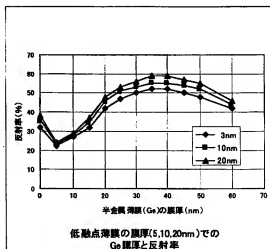
【符号の説明】

- 情報基板
- 第一膜
- 第二膜
- 紫外線硬化樹脂層
- 接着層
- カバー基板

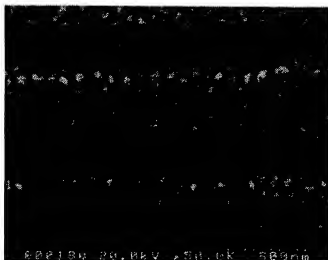
【図1】



【図3】

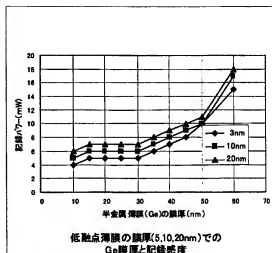


【図2】

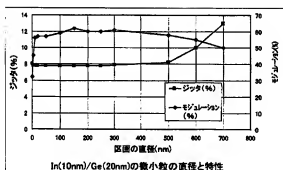


In/Ge の SEM 写真

【図4】



【図5】



フロントページの続き

- (72)発明者 影山 喜之
東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式
会社リコー内
- (72)発明者 梅原 正彬
東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式
会社リコー内

Fターム(参考) 2H111 EA03 EA12 EA21 EA31 EA33
EA37 EA40 FA02 FA14 FA30
FB04 FB05 FB06 FB09 FB10
FB12 FB15 FB17 FB19 FB21
FB30
50029 JA01 JB03 JB05 JB35 JC09